



Espacenet

Bibliographic data: FR2803243 (A1) — 2001-07-06

Manufacturing procedure for polymer component e.g. prosthesis or orthosis, comprises exposing to electron flow at ambient temperature during cold curing

Inventor(s): NOIREAUX PATRICK; DEVEAU JEANNINE; TESSON FREDERIC \pm
Applicant(s): ASS POUR LES TRANSFERTS DE TEC [FR] \pm
Classification:
- **international:** B29C67/00; B29C67/04; B29C71/04;
B29C35/08; (IPC1-7): B29C67/04;
- **european:** B29C67/00R2D2; B29C67/04;
B29C71/04
Application number: FR19990016779 19991230
Priority number(s): FR19990016779 19991230
Also published as: FR2803243 (B1)

Abstract of FR2803243 (A1)

Manufacture of polymer component comprising particles of polymer material by thermal fusion, e.g. by heat, with or without melt force, and exposing it during cold curing stage to electron flow at ambient temperature, in controlled atmosphere, and in position exposing its whole surface to flow to give its outer surface melting point at least 5% higher than its melting point of the initial polymer material. Manufacture of polymer component comprising aggregating particles of polymer material by thermal fusion, e.g. by heat, with or without melt force, and exposing it during cold curing stage to electron flow at ambient temperature, in controlled atmosphere, and in position exposing its whole surface to flow to give its outer surface melting point at least 5% higher than the melting point of the initial polymer material. The parameters and exposure to the electron flow are determined to give the component a surface skin, to fix its volume or to obtain a transversal layer from its outer surface to its core in a uniform or transversal state. After the cold curing stage the component can be injected with a reinforcing agent, and afterwards it can be varnished, painted or subjected to penetrating

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 803 243
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)
(21) N° d'enregistrement national : 99 16779
(51) Int Cl⁷ : B 29 C 71/04, B 29 C 67/04 // B 29 L 31/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 30.12.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.07.01 Bulletin 01/27.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : ASSOCIATION POUR LES TRANSFERTS DE TECHNOLOGIES DU MANS Association loi de 1901 — FR.

(72) Inventeur(s) : NOIREAUX PATRICK, DEVEAU JEAN-NINE et TESSON FREDERIC.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : GERMAIN ET MAUREAU.

(54) PROCÉDÉ D'OBTENTION D'UNE PIÈCE EN MATERIAU POLYMERIQUE, PAR EXEMPLE D'UNE PIÈCE PROTOTYPE, AYANT DES CARACTÉRISTIQUES AMÉLIORÉES PAR EXPOSITION À UN FLUX ÉLECTRONIQUE.

(57) Procédé d'obtention d'une pièce constituée par au moins un matériau polymère, selon lequel:

c) on dispose dudit matériau, à l'état divisé, sous la forme de particules pouvant comprendre ou non un noyau métallique.

 c) agrège les particules par thermo-fusion au moins partiellement desdites particules, pour obtenir en volume ladite pièce

 caractérisé en ce que, selon une étape de cuisson froide, on expose la pièce à un flux électronique, à température ambiante et sous atmosphère contrôlée, dans des conditions d'orientation relative de ladite pièce par rapport audit flux, permettant d'exposer la totalité de la surface apparente de ladite pièce audit flux.



La présente invention concerne l'obtention d'une pièce en exemplaire ou à usage unique, par exemple une pièce prototype, constituée 5 par au moins un matériau polymère, par exemple un matériau thermoplastique, en particulier polyamide 11 ou 12.

De manière générale, pour d'obtenir une pièce telle que précédemment définie, on peut procéder au frittage d'une poudre :

10 - en disposant du matériau polymère retenu, dont le point de fusion est par exemple voisin de 180-190°C, à l'état divisé, c'est-à-dire sous la forme de particules

- en agrégant les particules par thermo-fusion, au moins partielle, des particules du matériau polymère, pour obtenir en volume la pièce recherchée.

15 Les particules précitées peuvent ou non comprendre un noyau métallique.

En particulier, l'agrégation par thermo-fusion des particules du matériau polymère est obtenue par l'exposition desdites particules à un faisceau lumineux d'un rayonnement monochromatique cohérent, du type 20 laser. La pièce est obtenue en volume, par formation et superposition de couches élémentaires finies, chaque couche élémentaire étant obtenue par frittage, en balayant une nappe de particules du matériau polymère avec le faisceau lumineux, selon un mode de balayage en correspondance avec la section de ladite pièce à l'endroit de ladite couche élémentaire ; cf. The 25 Selective Laser Sintering Process – DTM corporation Brochure 1997.

Toute pièce prototype obtenue comme précédemment présente des propriétés mécaniques limitées, et de plus dans un domaine de températures relativement basses, par exemple n'excédant pas 100°C.

La présente invention a donc pour objet d'améliorer les 30 propriétés thermo-mécaniques d'une pièce obtenue comme précédemment, pour élargir leur domaine de sollicitations, et donc la gamme d'utilisations ou applications de ladite pièce.

Conformément à l'invention, selon une étape de cuisson froide, on expose la pièce à un flux électronique, à température ambiante et sous 35 atmosphère contrôlée, dans des conditions d'orientation relative de ladite

pièce par rapport audit flux, permettant d'exposer la totalité de la surface apparente de ladite pièce audit flux.

En effet, par le protocole expérimental décrit ci-après, on a démontré que la cuisson froide précédemment définie permet au moins de figer ou fixer la structure intime de la pièce obtenue par frittage, probablement par liaison chimique ou réticulation du polymère, entre les différentes particules déjà thermo-soudées. Cette fixation confère des propriétés thermo-mécaniques améliorées, dans une gamme de température plus importantes, par exemple au voisinage de 150 à 200°C.

10 A titre d'exemple, une pièce polyamide 6 (normalement fusible vers 200°C), traitée selon la présente invention, acquiert un module élastique supérieur à 20Mpa, et ce jusqu'à 300°C environ.

15 Par ailleurs, cette cuisson froide permet de diminuer, voire supprimer la porosité résiduelle de la pièce, au moins au niveau de sa surface extérieure ou apparente. Ceci permet de limiter, voire supprimer les opérations de finition, telles que vernissage, mise en peinture.

Un autre avantage de l'invention est la rapidité de la cuisson froide, comparée à d'autres modes de finition. Quelques minutes de cuisson froide suffisent pour conférer à la pièce les propriétés recherchées.

20 La présente invention présente encore les caractéristiques secondaires suivantes.

Pendant l'étape de cuisson froide, les conditions de l'exposition au flux électronique sont déterminées, notamment en fonction du matériau polymère pour :

25 - conférer à la pièce, à partir de sa surface extérieure, un point de fusion supérieur d'au moins 50°C au point du fusion du matériau polymère de départ

- et/ou développer une peau d'une épaisseur de quelques centaines de microns à plusieurs centimètres, à la surface extérieure de la pièce

30 - et/ou fixer seulement en volume la forme de la pièce

- et/ou obtenir une couche de transition par exemple de quelques centimètres, s'étendant à partir de la surface extérieure vers le cœur de la pièce, et ayant les caractéristiques dudit matériau polymère, mais à l'état thermo-durci ou thermo-élastique.

35 En pratique, les paramètres de l'exposition au flux électronique sont contrôlés par au moins l'un des paramètres suivants, à savoir, la

tension d'accélération exprimée en MV, et la dose d'exposition exprimée en kGy.

Le procédé selon l'invention peut être appliquée à tout matériau polymère, tel que polyamide, par exemple polyamide 11 et polyamide 12, 5 polyéthylène, polyester, polyuréthane, et leurs copolymères.

L'étape de cuisson froide peut être suivie d'une opération de finition de la pièce, telle que vernissage, mise en peinture, ou comblement de porosité.

Selon un mode préféré d'exécution de l'invention, préalablement 10 à l'étape de cuisson froide, on imprègne la pièce avec un agent de réticulation choisi par exemple dans le groupe constitué par le triméthylolpropane triméthacrylate (TMPTMA) et le triallylcyanurate (TAC), pour réticuler le matériau polymère pendant l'étape de cuisson froide, sous l'action du flux électronique.

15 En pareil cas le poids de l'agent de réticulation représente entre 1 et 30%, et en particulier de 5 à 20% du poids du matériau polymère.

Préférentiellement, une pièce telle qu'obtenue précédemment peut recevoir une application biomédicale, par exemple comme une prothèse, orthèse et modèle opératoire.

20

La présente invention est maintenant décrite par référence aux exemples ci-après.

Exemple 1: pièce obtenue à partir d'une poudre de 25 polyamide 12

Des poudres de polyamide 12 (ayant une granulométrie de 10 à 20 µm) sont agrégées par frittage laser, selon le procédé précédemment identifié pour obtenir des pièces prototypes ayant une épaisseur de 20 à 30 mm. Ces pièces présentent une porosité résiduelle de l'ordre de 15 à 30 20%.

Ces pièces sont infiltrées avec un agent de réticulation de faible viscosité, par exemple du TMPTMA ou du TAC, à hauteur de 20 à 30% du poids de la pièce, sans phénomène majeur d'excitation.

Les pièces ainsi infiltrées sont exposées à un flux électronique, 35 avec des doses comprises entre 50 et 200 kGy, avec un équipement Thompson Linac type Circe II, délivrant un flux de 10 MeV.

Les pièces ainsi exposées sont ensuite évaluées qualitativement selon le Tableau I ci-après.

5 **TABLEAU 1**
Evaluation qualitative des pièces ionisées

Dose en kGy	Tenue à la scie
Témoin	Fusion, découpe impossible La pièce se ressoude d'elle-même
50	Fusion légère
100	Absence de fusion
200	Découpe très aisée Matériau dur

Ce tableau démontre bien l'évolution du matériau polymère de la pièce, d'un caractère thermo-plastique vers un caractère thermodur ou non fusible.

10 Des mesures par analyse thermique dynamique (DMA) ont permis de confirmer l'évolution positive du matériau polymère de ces pièces :

- les valeurs de module élastique à 155°C sont majorées de 30%
- la chute de module initiale à 80°C est supprimée.

15 Exemple 2 : pièce obtenue à partir de poudres de différents matériaux polymères

La même pièce, à savoir un disque de 2 mm d'épaisseur et de 40 mm de diamètre, est obtenue par agglomération par frittage, par 20 compression d'une poudre de granulométrie de 120 µm, de divers matériaux polymères identifiés dans le Tableau II.

Ces pièces sont infiltrées avec divers agents de réticulation identifiés dans le Tableau II, à savoir TMPTMA, TMPTA (Trimethylolpropane triacrylate) TAC, TAIC (Triallyl isolcyanurate) à raison 25 de 5 à 20 parties en poids de l'agent de réticulation, par rapport à la pièce, et ce dans une proportion déterminée pour éviter toute exsudation de l'agent de réticulation.

Les pièces ainsi infiltrées sont ensuite exposées à un flux électronique, avec l'équipement précédemment identifié, à 10 MeV et avec une dose de 50 kGy.

5 Les pièces ainsi traitées sont caractérisées par la mesure du module élastique.

Les résultats obtenus sont exposés dans le Tableau II ci-après, dans lequel les lettres « EB » réfèrent à l'exposition au flux électronique.

TABLEAU II
Evaluation du module élastique après ionisation

10

Polymère	Agent de réticulation	Module élastique avant EB (MPa)	Module élastique après EB (MPa)
Polyéthylène	TMPTMA		$1.6 \cdot 10^{-1}$
Polyester	TMPTMA	$3 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-1}$
Polyurethane	TMPTA	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-1}$
Polyamide 2	TMPTA	10^{-4}	$6.3 \cdot 10^{-2}$
Polyamide 2	TAC	10^{-4}	$6 \cdot 10^{-1}$
Copolyamide	TMPTA	3.10^{-4}	10^{-2}
Copolyamide	TAIC	3.10^{-4}	$3 \cdot 10^{-1}$

D'une manière générale, outre une amélioration notable de la valeur du module élastique, l'ensemble des pièces présente une très bonne conservation de leurs dimensions, dans un domaine de températures où, 15 avant l'exposition au flux électronique, un fluage important voire une totale déformation était observée.

Ces observations s'accompagnent également de nouvelles propriétés de résistance à de nombreuses agressions chimiques :

- tenue aux solvants pour les polyamides
- 20 - tenue à l'hydrolyse pour les polyuréthanes

Exemple 3 : influence du traitement par ionisation

Pour une même pièce, l'exposition à un flux électronique permet de moduler ses propriétés finales, au regard de deux paramètres liés aux 25 caractéristiques techniques des équipements d'exposition à un flux électronique :

- la tension d'accélération ou voltage, en V

- la dose exprimée en kiloGray (kGy)

Un équipement Polymer Physik (D) de 150 keV/10kW permet la formation d'une fine peau homogène de surface, de l'ordre de 100 à 150 microns : ce qui suffit largement pour une protection contre les agressions chimiques.

Un équipement Thompson Linac type Circe II de 10 MeV/10kW permet le traitement en masse de pièces dont l'épaisseur des parois peut atteindre jusqu'à 40 mm.

Le Tableau III illustre les résultats obtenus, suivis du module élastique à 200°C ($\log G'$) pour une formulation associant polyéthylène (matériau polymère) et TMPTMA (agent de réticulation).

TABLEAU III
Evolution de $\log G'$ à 200°C après EB de 50 kGy
15 Influence de l'épaisseur de la peau de surface pour des pièces de 2mm

Témoin	150 keV (100 μ m)	280 keV (300 μ m)	10 MeV (2mm)
4,9	5,15	5,45	5,65

La dose exprimée en kiloGray permet quant à elle de contrôler la densité de réticulation dans le matériau polymère.

La combinaison de ces deux paramètres peut être avantageusement utilisée :

- faible énergie, pour former une peau fine, et forte dose, pour former un réseau très dense de réticulation. Le Tableau IV illustre l'intérêt de ces deux paramètres.

TABLEAU IV
Evolution de $\log G'$ à 200°C après EB à 150 keV
25 Influence de la dose et de l'agent de réticulation

	50 kGy	100 kGy	200 kGy
Polyéthylène	4,9	5,08	5,12
Polyéthylène/TMPTMA	5,12	5,25	5,35

La comparaison entre les tableaux III et IV met en évidence des valeurs de module élastique à 200°C quasi similaires, pour une même formulation traitée selon deux conditions :

- 150 keV et 200 kGy : soit une peau fine (100 μm) et très réticulée
- 5 - 280 keV et 50 kGy : soit une peau plus épaisse (300 μm) et peu réticulée

REVENDICATIONS

1/ Procédé d'obtention d'une pièce constituée par au moins un matériau polymère, selon lequel :

5 a) on dispose dudit matériau, à l'état divisé, sous la forme de particules pouvant comprendre ou non un noyau métallique
b) on agrège les particules par thermo-fusion au moins partielle desdites particules, pour obtenir en volume ladite pièce caractérisé en ce que, selon une étape de cuisson froide, on
10 expose la pièce à un flux électronique, à température ambiante et sous atmosphère contrôlée, dans des conditions d'orientation relative de ladite pièce par rapport audit flux, permettant d'exposer la totalité de la surface apparente de ladite pièce audit flux.

15 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pendant l'étape de cuisson froide, les conditions de l'exposition au flux électronique sont déterminées, notamment en fonction du matériau polymère, pour conférer à la pièce, à partir de sa surface extérieure, un point de fusion supérieur d'au moins 50°C au point de fusion du matériau
20 polymère de départ.

35 3/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pendant l'étape de cuisson froide, les paramètres de l'exposition au flux électronique sont déterminés, notamment en fonction du matériau polymère, pour développer une peau à sa surface extérieure.

4/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pendant l'étape de cuisson froide, les paramètres de l'exposition au flux électronique sont déterminés, notamment en fonction du matériau
30 polymère, pour fixer en volume la forme de la pièce

5/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pendant l'étape de cuisson froide, les paramètres de l'exposition au flux électronique sont déterminés, notamment en fonction du matériau
35 polymère, pour obtenir une couche de transition s'étendant à partir de la

surface extérieure vers le cœur de la pièce, ayant les caractéristiques dudit matériau polymère, à l'état thermo-durci ou thermo-élastique.

6/ Procédé selon la revendication 2 à 5, caractérisé en ce que, 5 les paramètres de l'exposition au flux électronique sont contrôlés par au moins l'un des paramètres suivants, à savoir, la tension d'accélération, exprimée en MV, et la dose d'exposition, exprimée en kGy.

7/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, le 10 matériau polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères suivants, à savoir, polyamide, par exemple polyamide 11 et polyamide 12, polyéthylène, polyester, polyuréthane, et leurs copolymères.

8/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on 15 procède à une opération de finition de la pièce, après l'étape de cuisson.

9/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, l'opération de finition est choisie dans le groupe constitué par les 20 opérations suivantes, à savoir vernissage, mise en peinture, comblement de porosité.

10/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, avant l'étape de cuisson froide, on imprègne la pièce avec un agent de réticulation, choisi pour réticuler le matériau polymère pendant l'étape de 25 cuisson froide, sous l'action du flux électronique.

11/ Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, l'agent de réticulation est choisi dans le groupe constitué par le triméthylolproprane triméthacrylate (TMPTMA), le triallylcyanurate (TAC). 30

12/ Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, le poids de l'agent de réticulation représente entre 1 et 30%, et en particulier de 5 à 20%, du poids du matériau polymère.

35 13/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agrégation, par thermo-fusion des particules du matériau polymère, est

obtenue par exposition desdites particules à un faisceau lumineux d'un rayonnement monochromatique cohérent, du type laser.

14/ Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, la 5 pièce est obtenue en volume, par formation et superposition de couches élémentaires finies, chaque couche élémentaire étant obtenue par frittage en balayant une nappe de particules du matériau polymère avec le faisceau lumineux, selon un mode de balayage en correspondance avec la section de ladite pièce à l'endroit de ladite couche élémentaire.

10

15/ Pièce susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

16/ Utilisation d'une pièce selon la revendication 15, dans une 15 application biomédicale, par exemple comme prothèse, orthèse et modèle opératoire.



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

2803243

RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
nationalFA 582614
FR 9916779

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concerné(e)s	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	US 6 107 008 A (JANKE CHRISTOPHER J ET AL) 22 août 2000 (2000-08-22) * le document en entier *	1,5,6, 13-15	B29C71/04 B29C67/04 B29L31/00
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8534, août 1985 (1985-08) Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1985-207740 '34! XP002148876 & JP 60 132744 A (NITTO ELECTRIC IND CO), 15 juillet 1985 (1985-07-15) * abrégé *	1,7,8,15	
Y	US 4 226 687 A (SASAKI TAKASHI ET AL) 7 octobre 1980 (1980-10-07) * le document en entier *	3,5,10, 11,13, 14,16	
Y	US 4 226 687 A (SASAKI TAKASHI ET AL) 7 octobre 1980 (1980-10-07) * le document en entier *	3,5	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 145 (C-583), 10 avril 1989 (1989-04-10) & JP 63 305151 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 13 décembre 1988 (1988-12-13) * abrégé *	10,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.)
Y	WO 96 40002 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY ;CHILDRENS MEDICAL CENTER (US)) 19 décembre 1996 (1996-12-19) * revendications 1,4,6 *	13,14,16	B29C
X	US 3 576 927 A (GREGORIAN RAZMIC S ET AL) 27 avril 1971 (1971-04-27) * le document en entier *	1,7	
	---	-/-	
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	29 septembre 2000	Mathey, X	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date ou dont la date ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique P : divulgation non-écrite O : document intercalaire			


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2803243

N° d'enregistrement national

FA 582614
FR 9916779

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 877 389 A (TOYO INK MFG CO) 11 novembre 1998 (1998-11-11) * page 16, ligne 33 - ligne 47; revendications * ----	2-6	
A	GB 860 280 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1 février 1961 (1961-02-01) * le document en entier *----	1,7	
A	EP 0 644 345 A (SKF IND TRADING & DEV) 22 mars 1995 (1995-03-22) * colonne 1, ligne 19 - ligne 45 *----	2-8	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (InCL7)	
1			
		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		29 septembre 2000	Mathey, X
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X: particulièrement pertinent à la seule Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrrière-plan technologique O: divulgation non écrite P: document intercalaire			
T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a pas été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D: cité dans la demande I: cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			